

ROOM TEMPERATURE CURING COMPOSITIONS

Publication number: JP52073998

Publication date: 1977-08-21

Inventor: ISAYAMA KATSUHIKO; FUKAZAWA YUKIO;
KAWAKUBO FUMIO; TAKAMATSU OSAMU;
YONEZAWA KAZUYA

Applicant: KANEGAFUCHI CHEMICAL IND

Classification:

- international: C08L71/02; C08G65/00; C08G65/32; C08G77/04;
C08L71/00; C08D5/34; C09K3/10; C09K3/12;
C08G65/00; C08G77/00; C08L71/00; C08D5/34;
C09K3/10; C09K3/12; (IPC1-7): C08G65/32;
C08G77/04; C08L71/02

- European:

Application number: JP19750150955 19751216

Priority number(s): JP19750150955 19751216

Report a data error here

Abstract of JP52073998

PURPOSE:Room temperature curing compositions with good storage stability, convertible into rubber-like materials in contact with water, which contain a specific polyether having hydrolyzable silicon-containing functional groups at its terminals as an effective component.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



(4000円)
特許料

特許庁長官 荏原 英 雄 殿

1. 発明の名称 **ポリオキシアルキレン炭素化合物**

2. 発明者

住 所 **大阪府大阪市東淀川区多摩川5丁目1番地**
氏 名 **山 本 克 郎** (他4名)

3. 特許出願人

氏 名 **山 本 克 郎**
住 所 **大阪府大阪市東淀川区多摩川5丁目1番地**
名 称 **山本化学工業株式会社**
代表取締役 **大 橋 秀 雄**

4. 発明の書類

(1) 明 書 1 通
(2) 発明図表 1 通



明書の添付(内容に或るし)
明 書 1 通

5. 発明の名称

重塩素化炭素化合物

6. 特許請求の範囲

R_1

式 $X_1-O-R_1-O-X_2-CH_2-CH_2-O-R_2$

(ここで R_1 はアルキル基およびアリール基より選ばれる炭素数1~12の直鎖状炭化水素基、 R_2 は式 $-R_1$ 、又は $-R_1-O-R_1$ (式 R_1 、 R_2 は炭素数1~20の直鎖状炭化水素基) で示される2個の有機基から選ばれた基、 X_1 はハロゲン基、アルコキシ基、アルコキシ基、ケトン基、アミド基、炭アミド基、アミノアルキル基およびアルキルアミン基より選ばれる基、 X_2 は0、1又は2の整数、 n は0又は1の整数である) で示されるポリオキシアルキレン基を少なくとも1つの末端に有し、主鎖が本発明の

式 $-R_1-O-$

(ここで、 R_1 は炭素数が2~4である直鎖

⑬ 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 52-73995

②公開日 昭52(1977) 6.21

③特願昭 50-150955

④出願日 昭50(1975) 12.16

審査請求 未請求 (全9頁)

庁内整理番号 6958 45

7/33 45

7/33 45

7/33 45

⑤日本分類

2604/1

2604/2

2604/6/1

2604/1

⑥Int. Cl?

C08g 65/32

C08L 7/102

C08g 77/06

国際特許
記号

のアルキレン基) で示される化学的結合を有した鎖状または環状を有し、分子量が500~15,000である新規なポリオキシアルキレンを有する炭素化合物として含有する重塩素化炭素化合物。

5. 発明の詳細な説明

本発明は水分に触れるとゴム状物質へと常態炭化しうるポリオキシアルキレン系炭素化合物の重塩素化炭素化合物に関する。

重塩素化炭素化合物としては、代表的には既にポリアルファイド系、クレン系およびシリコン系の種類が市場に提供されているがこれらはまだ多くの問題を有している。例えばポリアルファイド系に關しては、硬化剤として毒性の強い、炭化剤を使用せねばならない点、白色化合物が生成する点、ポリマー粘度が高いため充填剤の混入と急に粘度がある点、炭化による硬化が速く伸びが低下する点、2液型化合物しかつくりえない点など多くの問題が懸念されている。又クレン系に關しても耐熱性が低く70℃以上の温度では分解し使用出来ない点、

ガラス面に対する接着性が紫外線照射により著しく悪化する点、硬化時に発熱をおこす点、断面への接着性が劣る点、保存安定性が悪いので1液型合剤が困難であり、2液型合剤しか作れない点などの問題がある。シリコン系に關してはポリマーが特殊であるために非常に高価格となり用途が大きく制限されるという問題がある。

本発明者らは、活性部でありかつ安定である重塩酸化性組成物が得られないかどうかにつき、型4検討を進めた結果、本発明に加水分解性硅系官能基をもつ特定のかつ新規なポリエーテル又はこのポリエーテルに無機充填料可量類などを添加した組成物が目的配合数なる事を見出し本発明に到達した。

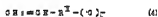
すなわち本発明は



(ここで S^{\pm} はアルキル基およびアリール基より選ばれる炭素数1~12の1個の炭化水素

基)

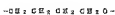
の炭素化硅系化合物と式



の末端オレフィンエーテル基を有するポリエーテルとを配て由系系融解を用いて付加反応をさせる事により本発明に到達される。

本発明で使用されるポリエーテルは本質的に式(1)で示される化学的に結合した構造単位からなっている。このポリエーテルは、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブテンオキサイド、テトラヒドロフランなどを原料物質としてカチオン重合、アニオン重合の方法を用いて製造される。式(1)で示される化学的に結合された構造単位は、

例えば



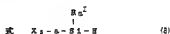
などが具体的に挙げられる。ポリエーテルとしては、これら構造単位が1種類だけで結合されるだけでなく、2種類以上の構造単位が混合さ

る。式(1)は式 $-S-S-$ 、又は $-S-S-O-S-$ (式中 S^{\pm} 、 S^{\pm} は炭素数1~12の2個の炭化水素基)で示される2個の有機基から選ばれる基1 S^{\pm} はハロゲン基、アルコキシ基、アミノキシ基、ケトキシ基、アミド基、アミド基、アミノキシ基、およびノボラクト基より選ばれる基1 S^{\pm} 、又は2の基、 S^{\pm} は0、又は1の炭素数である)で示されるシリエーテル基を少くとも1つの末端に有し、主鎖が本質的に



(ここで、 S^{\pm} は炭素数が2~4である2個のアルキレン基)で示される化学的に結合された繰り返し単位を含み、分子量は500~15,000である新規なポリエーテルを有効成分として含有する重塩酸化性組成物である。

(1)式で示される末端シリエーテル基を有するポリエーテルは



と

それらで結合されていてもよいが、特にプロピレンオキサイドを原料物質として製造されるポリエーテルが好ましい。分子量は、500~15,000の任意のものを使用できるが、好ましくは、5,000~12,000の分子量を有するポリエーテルが使用される。式(1)で示される末端オレフィンエーテル基を有するポリエーテルは最終的に、式 $CH_3-S-S-O-$ (4)を有する有機ハロゲン化合物をポリエーテルと反応させる事により製造される。例えば、具體的に以下に製造法が挙げられる。

(a) ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどの如きポリオキシアルキレンポリオールの末端ヒドロキシ基を Hg 、 K の如きアルカリ金属、 HgO の如き金属水酸化物、 $HgOCH_3$ の如き金属アルコキシド、苛性ソーダ、苛性カリの如き苛性アルカリなどと反応させる事によりアルコキシド基に変え、しかる後式(5)で示される有機ハロゲン化合物と反応させる事

により、末端にオレフィンエーテル基を有するポリエーテルを得る方法である。この上述べた方法では、出発原料として使用したポリオキシアルキレングリコールと機剤同じ分子量をもつポリエーテルが得られてくるが、より高分子量のポリエーテルを得たい場合には、式(II)の有機ハロゲン化合物と反応させる前に、強化メチレン、ビス(クロロメチル)ベンゼン、ビス(クロロメチル)エーテルなどの如き、1分子中にハロゲンを2個以上含む有機ハロゲン化合物と反応させれば、分子量を増大させる事ができ、その後最終的に式(II)の有機ハロゲン化合物と反応させれば、高分子量でかつ末端にオレフィンエーテル基を有するポリエーテルを得る事が出来る。

上述の反応で、末端にヒドロキシ基をアルコール基に変える試薬としてヨウ素酸、式(II)の有機ハロゲン化合物としてアリルブロマイド、1分子中にハロゲンを2個以上含む有機ハロゲン化合物として強化メチレンを使用した場合以下

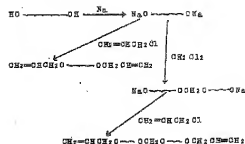
は、オレフィンエーテル基が一併導入されているが、その大部分はヒドロキシ末端基である。該ヒドロキシ末端基を(II)で示される方法にてアルコール基に変え、続いて式(II)の有機ハロゲン化合物と反応させて、末端をオレフィンエーテル基とする方法である。

強化メチレンの如き、1分子中にハロゲンを2個以上含む有機ハロゲン化合物を(II)の場合と同様に使用すれば更に高分子量のポリエーテルを得ることももちろん可能である。

(II) 苛性カリを触媒に用い、アリルアルコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパンなどの如きアルコール類の存在下にてプロピレンオキシドなどの如きアルキレンオキシドを逐次重合させる。苛性カリはアルキレンオキシドに対し、5～20%を併用し、重合温度は、20～70℃の温度で使用される。この方法では、(II)の方法よりかなり分子量の大きい重合体得られ、続いて式(II)の有機ハロゲン化合物と反応させれば容易に末端をオレフィン

特開昭52-73998(3)

のように表示される。



(II) 苛性ソーダ、苛性カリの如き苛性アルカリを触媒に用い、アリルアルコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパンなどの如きアルコール類の存在下にてエチレンオキシド、プロピレンオキシドなどの如きアルキレンオキシドを重合させる。通常苛性アルカリはアルキレンオキシドに対し、0.1～1%を併用し、重合温度は、20～160℃が使用される。このようにして、得られる重合体の末端に

エーテル基とする事ができる。式(II)の有機ハロゲン化合物と反応させる前に強化メチレン等の如き、1分子中にハロゲンを2個以上含む有機ハロゲン化合物と反応させれば更に高分子量を得ることが出来る。

なお、上記に於て、1分子中に2個以上のハロゲンを有する多官能性有機ハロゲン化合物を用いて、分子量を増大されたポリエーテルは、その主鎖中に該多官能性ハロゲン原子を除去した鎖基を含んでいる。即ち、 $-\text{R}^n-\text{O}-$ を構成単位として、化学的に結合したポリエーテル(II)が単独で主鎖を構成してもよく、又、2個以上のポリエーテル(II)が他の有機基により結合されていても良い。いずれの場合も $-\text{R}^n-\text{O}-$ を構成単位とするポリエーテル(II)の存在を本要とする。

式(II)で示される有機ハロゲン化合物においてRは、炭素、酸素、ヨウ素から選ばれるハロゲン基である。Rⁿは式-Rⁿ-又は、-Rⁿ-O-Rⁿ-(RⁿおよびRⁿは前述)で示される2個の

基、およびメタカプト基に一部分変換される事ができ、他の部分は、ホルト酸エステル又はエポキシ化合物から開環されるアルコキッド基に変換される事ができる。上述した如くハロゲン官能基の場合にだけ、他の加水分解性官能基に変換するだけでなく、種々の加水分解性官能基を別の加水分解性官能基に変換し使用する事も可能である。

本発明に使用する建築材料ポリエーテルは、大気中に暴露されると水分の作用により、5次元的に開状組織を形成し、ゴム状弾性を有する固体へと硬化する。硬化速度は大気湿度、相対湿度、および加水分解性基の種類により変化する。使用するにあつては、特に加水分解性基の種類と成分を考慮する必要がある。加水分解性基 α としては、既に述べたように種々のものが使用されるが、特にアルコキシ基が好ましい。アルコキシ基の中でもメトキシ基が更に好ましい。又、本発明の建築材料ポリエーテルは実際に使用する時まで水と接触しないような無

水の状態で保存した方が好ましい種々の得られる。

本発明の組成物を硬化させるにあつては、シノール錯合触媒を使用してもなくてもよい。錯合触媒を使用する場合は、アルキルチタン錯塩；有機塩素チタン錯塩；オクタン錯塩、ジブチル錯フタレートおよびジブチル錯マレノート、ジブチル錯フタレート、などの如きカルボン酸の金属塩；ジブチルアミン-1-エーテルヘキサエートなどの如きアミン塩；ならびに他の錯合触媒および塩基性錯塩など公知のシノール錯合触媒が有効に使用される。これら錯合触媒の量は、建築材料ポリエーテルに対し0~10重量%で使用するのが好ましい。加水分解性基 α として、アルコキシ基が使用される場合には、この混合物のみでは硬化速度が遅いので錯合触媒を使用する事が好ましい。この場合、錯合触媒としては、錫のカルボン酸塩が特に好ましい。

本発明の建築材料ポリエーテルは、種々の充

填剤を混入する事により変性しうる。充填剤としては、フュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラックの如き消光性充填剤；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、クイナシ、硫酸タレー、タレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、酸化亜鉛率およびシノール錯塩、などの如き充填剤；石膏、ガラス繊維およびフィラメントの如き繊維状充填剤が使用できる。

これら充填剤で強度の高い硬化組成物を得たい場合には、主にフュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンブラック、炭酸亜鉛、炭酸亜鉛率、炭酸カルシウム、炭酸タレー、タレー、および消光性亜鉛率などから選ばれる充填剤を建築材料ポリエーテル100重量部に対し、1~100重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。又、強度度が伸びが大きい硬化組成物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、

タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛、およびシノール錯塩などから選ばれる充填剤を建築材料ポリエーテル100重量部に対し0~200重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。もちろんこれら充填剤は、酸塩のみで使用してもよいし、2種類以上混合使用してもよい。

(以下 余白)

本発明において、可塑剤を充填剤と併用して使用すると硬化物の伸びを大きく出したり、歩道の充填剤を出入りしやすくなるのでより有効である。該可塑剤としては、一般によく使用されているものである。例えばジブチルセバチレート、ジブチルフタレート、ブチルベンジルセバチレートなどの如き、フタル酸エステル類；アジピン酸ジブチル、コハク酸イソブチル、セバチン酸ジブチルなどの如き、脂肪族2-置換酸エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステルなどの如きグリコールエステル類；オレフィン酸ブチル、ブチルリノール酸メチルなどの如き、脂肪族エステル類；リン酸トリブチル、リン酸トリブチル、リン酸オクタリルジフェニルなどの如きリン酸エステル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジルなどの如きエポキシ可塑剤類；炭素化パラフィンなどの可塑剤が単独又は2種類以上の混合物の形で任意に使用出来る。可塑剤量は、通常重量ポリエーテル100

重量部に対し、0~100重量部の範囲で使用すると好ましい結果が得られる。

本発明における硬化組成物では、充填剤、可塑剤、硬化触媒が主に使用されるが、フェノール樹脂およびエポキシ樹脂などの如き増粘付着剤、顔料、着色防止剤、紫外線吸収剤などの如き添加剤も任意に使用される事も包含される。

本発明における組成物においては、1液組成物および2液組成物のいずれも可能である。2液組成物として使用する場合には、例えば通常末端ポリエーテル、充填剤、および可塑剤から成る成分と硬化剤、可塑剤および硬化触媒から成る成分とにわけ、使用直前に両成分を混合し使用すれば良好な結果が得られる。1液組成物として使用する場合には、通常末端ポリエーテル、硬化剤、可塑剤および硬化触媒を充分混練してから水分揮発下で硬化し、コートリッジなどに保存しておけば保存安定性良好な1液組成物としても使用可能である。

本発明において得られる組成物は1液および

2液の硬化セパレートとして特に有用であり、補強材、船舶、自動車、道路などの密封剤として使用しうる。更に、単独あるいはアライマーの助けをかりてガラス、繊維、木材、金属、複合組成物などの如き広範囲の基質に密着しうる。種々のタイプの密封組成物および接着組成物としても使用可能である。更に、又食品包装材料、注型ゴム材料、液取り用材料としても有用である。

以下具体的に実施例を挙げて述べる。

実施例1

分子量2,000を有するポリオキプロピレングリコール(PFG)200gを1gのニロフスコール取り、飽和下にカリウム金属0.22molを加え85℃、1hr反応を行なった後、塩化メチル0.03molを加え、60℃、1hr反応させ、更に続いて、塩化アリルを0.12mol加えて、40℃、1hr反応させると、向末端にアリルエーテル基を有する分子量4090ポリオキプロピレングリコールが得ら

れる。該方法により得られる樹脂ポリオキプロピレングリコール4090を炭酸カルシウム反応器にとり、塩酸溶液中にて、メチルシリコンシラン25.5g、塩化白金酸のイソプロパノール溶液中に20ppm濃度17mg(塩化白金酸0.01g、イソプロパノール0.1gを含む)を加え、90℃、3hr反応させると末端シリルエーテル基として、 $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3 \end{matrix}$ 基を有する重合体が得られる。

続いて、反応後の溶液を-40℃に下げ、メチルシリルを3.0molを含むメチルシリル-プロピレングリコール溶液40gを加え5hr反応させる。減圧下で揮発成分を除去すると、末端シリルエーテル基として、大部分

$\begin{matrix} \text{CH}_3\text{O} & & \text{CH}_3 \\ & \diagdown & / \\ \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O} & & \text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3 \end{matrix}$ 基(10%と $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$ 基が残存する)を有する分子量4090の重合体が得られる。該重合体100重量部に対し、ブチルベンジルフタ

(2) 明細書第18頁15行目・・・「種類」と「組別を」
に修正する。

(3) 別紙のとおり、明細書の全文をタイプ印刷して提出しま
す。なお、内容は前記(1)及び(2)の他には変更ありません。

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 50 年特許第 150955 号 (特開昭

52-73998 号 昭和 52 年 6 月 2/日

発行公開特許公報 52-740 号掲載) につ

いては特許法第17条の3の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。

Int. Cl.	特許 番号	庁内管理番号
C08G 65/32		6911 4J
1/ C08L 71/02		6911 4J
C08G 77/04		7019 4J

手 続 補 正 書 (自発)

昭和 56 年 7 月 16 日

特許庁長官 島 田 幸 樹 殿

1. 事件の表示 昭和 50 年特許第 150955 号
2. 発明の名称 重炭酸化性組成物
3. 補正をする者

事件との関係：特許出願人

特許第 150955 号 (出願第 150955 号) 請求項 1

大阪市北区中之島 5 丁目 2 番 4 号

(094) 重炭酸化工業株式会社

代表取締役 高 田 誠

4. 補正の対象

明細書の特許請求範囲及び発明の詳細な説明の欄。

5. 補正の内容

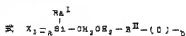
(1) 明細書中「特許請求の範囲」を別紙のとおり補正。

即 明細書第 4 項：補正

「式-R^I-、又は-R^I-O-R^{II}-」を「式-R^I-
又はR^I-O-R^{II}-」に補正。

(別 紙)

特許請求の範囲



(ここで R^I はアルキル基およびアリール基より選ばれる炭素数 1 ～ 12 の 1 価の炭化水素基、R^{II} は式、-R^I-、又は R^I-O-R^{II}- (式中 R^I、R^{II} は炭素数 1 ～ 2.0 の 2 価の炭化水素基) で示される 2 価の有機基から選ばれる基；X はハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトン基、アミド基、アミド基、アミノオキシ基およびノボラクト基より選ばれる基；n は 0、1 又は 2 の整数、b は 0 又は 1 の整数である) で示されるポリマーを少なくとも 1 つの末端に有し、主鎖が本質的に



(ここで、R^{II} は炭素数 2 ～ 4 である 2 価のアルキレン基) で示される化学的に結合された繰り返し単位を含み、分子量が 500 ～ 15、

000 である新規ポリマーを有効成分として含有する重炭酸化性組成物。